

5. Wong C.P., Venteicher R.F., Horrocks, W.De W. Jr. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -96, № 21. -P. 7149—7150.
6. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. Lett. -1980. -73, № 1. -P. 80—83.
7. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. -1986. -106. -P. 467—476.
8. Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N. et al. // J. Porphyrins

- Phthalocyanines. -2001. -5, № 5. -P. 481—485.
9. Жилина З.І. Дисс. ... докт. хим. наук. -Одесса, 1991.
10. Korovin Yu., Rusakova N. // Rev. Inorg. Chem. -2001. -21, № 3—4. -P. 299—329.
11. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. -М.: Наука, 1988.

Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського
НАН України, Одесса

Поступила 25.01.2002

УДК 546.763

А. Г. Данилкович, П. Г. Нагорний

ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІДРОКСОСУЛЬФАТОХРОМОВИХ КОМПЛЕКСІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Досліджено вплив концентрації, температури та глутарової кислоти ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$) на процес перетворення гідроксосульфатохромових комплексів у розчинах. Доведений стабілізуючий вплив кислоти на основний сульфат хрому

(ОСХ). В процесі взаємодії кислоти з ОСХ зростає кількість аніонних і нейтральних комплексів, що свідчить про заміщення молекул води внутрішньої сфери катіонних комплексів ОСХ, встановлено їх склад і структура.

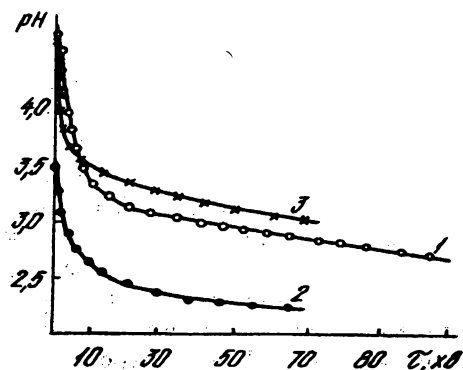
Незважаючи на те, що комплексні сполуки мають більш як столітню історію практичного використання, в тому числі в технологіях переробки білкової сировини, при наявності великої кількості робіт з дослідженнями їх властивостей [1, 2], роль їх складу та структури потребує подальшого вивчення. Це зумовлено, в першу чергу, сучасними вимогами інтенсифікації технологічних процесів, скороченням витрат комплексних сполук хрому (III) з одночасним зменшенням впливу стічних технологічних рідин на довкілля.

У даній роботі представлені результати дослідження впливу концентрації, температури та аліфатичної двоосновної кислоти на процес перетворення гідроксосульфатохромових комплексів у водних розчинах. Об'єктами дослідження були основний сульфат хрому (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n(\text{OH})_{6-2n}$ (далі ОСХ), ОСТ 6-18-219-82 з основністю 27.0 % та глутарова кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$.

Досліджувалась кінетика зміни рН розчину ОСХ при концентраціях $10-40 \text{ г/дм}^3$ і температурах 20 і 37°C . Мольне співвідношення глутарової кислоти і ОСХ змінювалось в межах $0:1-1:1$ М. Спектрофотометричні дослідження розчинів виконували на приладі "Specord UV-VIS" у видимій ділянці спектру за методикою [3]. Про зміну оптичних властивостей розчинів судили по зміщенню їх максимумів поглинання λ_{max} і величини середнього значення мольного коефіцієнта екстинції. Склад комплексних іонів в досліджува-

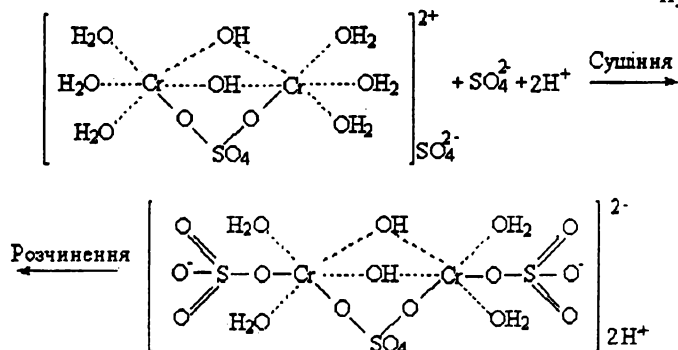
них розчинах визначали за методикою [4], з використанням іонообмінних смол КБ-4П2 і АН-2ФН, стійкість розчинів до підвищення рН — на фотоелектричному титраторі Т-107, а величину рН — на приладі рН-120.

Результати дослідження розчинів ОСХ подані на рисунку. В процесі розчинення ОСХ при 20°C і мінімальній його концентрації в перші 5 хв спостерігається різке зниження рН з 6.0 до 3.5, а в наступні 60 хв — тільки на 0.9. Цей ефект з підвищенням концентрації ОСХ в перші хвилини практично не відрізняється, а надалі дещо зменшується, що відповідає стану насиченого розчину. Кінетика зміни рН розчинів комплексних сполук хрому (III) може бути зумовлена зміною складу і структури ОСХ при його синтезі та мобільністю



Кінетика зміни рН при розчиненні ОСХ з концентрацією 10 (1, 2) та 40 г/л (3) при температурах 20 (1, 3) і 37°C (2).

сульфат-аніонів в процесі випаровування води [5]. При виділенні ОСХ з водних розчинів відбувається взаємодія сульфат-аніонів з μ -сульфато- μ -дигідроксо-*bis*-триаквахром-катионами з утворенням μ -сульфато- μ -дигідроксо-*bis*-діаквахром-аніонів за схемою:



В таких металокомплексах, враховуючи величину валентного кута $-O-S-O-$ (більший за 100°) [6], сульфогрупа з'єднує координаційні зв'язки два сусідніх атоми хрому через O-донорні місточки. При цьому електронна густина атомів кисню рівномірно розподіляється між двома атомами хрому.

При розчиненні ОСХ, внаслідок високої гідрофільності сульфат-аніону, відбувається виділення гідратованих аніонів SO_4^{2-} від атомів хрому, перехід протонів у водний розчин, а комплексів хрому — в катіонну форму. З підвищенням температури водних розчинів цей процес прискорюється і поглиблюється з виділенням обох сульфогруп. Поряд з цим, значне зниження рН розчину при підвищеній температурі свідчить про зростання концентрації протонів внаслідок гідролізу.

Для встановлення зміни структури хромових комплексів у водних розчинах вивчена їх взаємодія з глутаровою кислотою шляхом визначення зміни іонного складу одержаних сполук

та їх оптичних характеристик. Як видно з таблиці, збільшення молярного співвідношення глутарової кислоти і ОСХ супроводжується гіпсхромним зміщенням λ_{max} видимої ділянки спектра, гіперхромним ефектом (коефіцієнт екстинції зростає), при зниженні рН вихідного розчину з 3.45 до 2.95. Це може свідчити про входження іонізованих карбоксильних груп глутарової кислоти у внутрішню сферу комплексів з утворенням хелатних структур [7] і стабілізуючий вплив цієї кислоти на ОСХ. Про це свідчить також підвищення точки помутніння, вираженої в мінімальній кількості мл 0.1 н. розчину луку, що відповідає зміні рН з 4.88 до 5.70.

В процесі взаємодії катіонних комплексів з органічною двоосновною кислотою із збільшенням її мольної концентрації, як показав аналіз продуктів взаємодії, кількість катіонів зменшується при відповідному зростанні аніонних і нейтральних комплексів, що свідчить про заміщення молекул води внутрішньої сфери катіонних комплексів ОСХ, утворення з атомами хрому стабільних циклічних сполук глутарової кислоти, що зменшує їх хімічну активність по відношенню до карбоксилівмісних сполук, якими є білкові речовини.

Таким чином, проведений аналіз фізико-хімічних властивостей розчинів комплексних сполук хрому (III) дав можливість встановити їх іонний склад і структуру стабілізованих глутаровою кислотою металокомплексів. Застосування аніонної початкової форми ОСХ з переважним вмістом однорідних дидерних хромових комплексів, порівняно з катіонною в технології виробництва шкіри та хутра, дає можливість суттєво інтенсифікувати процес хімічного структурування колагену при меншій витраті комплексних сполук хрому (III) та ефективнішому їх використанні.

Фізико-хімічні властивості комплексів, стабілізованих глутаровою кислотою

Глутарова кислота : ОСХ	Максимум поглинання		Іонний склад комплексів, % (мол.)		
	λ , нм	ϵ , дм ³ /моль	Катіонних	Аніонних	Нейтральних
0 : 1	602	7.66	81.0	8.5	10.5
1 : 10	597	8.02	77.5	9.2	13.3
1 : 4	593	8.44	65.2	16.3	18.5
1 : 2	591	8.98	57.5	17.8	24.7
1 : 1	589	9.58	40.6	23.5	35.9

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние концентрации, температуры и глутаровой кислоты $HOOC-(CH_2)_2-COOH$ на процесс преобразования комплексов гидроксосульфатов хрома (III). Доказано стабилизирующее влияние кислоты на основной сульфат хрома (ОСХ). В процессе взаимодействия кислоты с ОСХ растет количество анионных и нейтральных комплексов, что свидетельствует о замещении молекул воды внутренней сферы катионных комплексов ОСХ.

SUMMARY. The influence of concentration, temperature and $HOOC-(CH_2)_2-COOH$ acid on the process of transformation of chromium (III) hydroxosulphates complexes in solutions has been

studied. The influence of stabilization acid on basis sulphat (B.S.Cr.) has been demonstrated. In the process of interaction acid with B.S.Cr. increase of anions and neutral complexes has been observed, and this fact show the substitution molecule of water of inside sphere cation complexes B.S.Cr.

1. Салли А.Х., Брэндз Э. Хром / Пер. с англ. В.А. Алексеева. -2-е изд. -М.: Металлургия, 1971.
2. Химия и технология соединений хрома [Сб. статей]. -Свердловск: УНИхим, 1985.

3. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. -2-е изд., исправ. и доп. -М.: Химия, 1967.
4. Фаличева А.И., Ионова И.Г. Рукопись деп. ВИНТИ. -1977. -№ 281.
5. Серебрянникова М.Т., Пономаренко И.М. Работы по технологии хромовых соединений. -Свердловск: УНИхим. -1973. -Вып. 27. -С. 75—78.
6. Татевский В.М. Строение молекул. -М.: Химия, 1977.
7. Гарновский А.Д. // Координац. химия. -1988. -14, № 8. -С. 579—599.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Київський державний університет технологій і дизайну

Надійшла 07.07.2001

УДК 548.736.4

А. О. Стецьків, В. В. Павлюк

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Ce-Ge-C та Ce-Si-C ПРИ 670 К

За допомогою методів рентгенівського фазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ce-Ge-C та Ce-Si-C при 670 К. Знайдено дві нові тернарні сполуки $\text{Ce}_5\text{Ge}_3\text{C}_2$ і Ce_3SiC . Встановлено існування твердих розчинів включення на основі бінарних сполук Ce_5Ge_3 та Ce_3Si_2 .

З метою пошуку нових матеріалів необхідними є дослідження взаємодії компонентів у потрійних та багатокомпонентних системах, побудова діаграм стану, виявлення нових інтерметалічних сполук та визначення їх кристалічної структури. Останнім часом великий теоретичний та практичний інтерес викликають системи на основі рідкісноземельних металів (РЗМ), що пов'язано з їх унікальними магнітними, електричними та механічними властивостями. Так, напівпровідникові властивості деяких силіцидів церію поряд із високою хімічною стійкістю дозволяють використовувати їх як високотемпературні матеріали, стійкі в агресивному середовищі. Силіцій входить до складу важливих конструкційних матеріалів. Завдяки цьому силіциди та германіди РЗМ часто використовують в промисловості як джерело нових матеріалів, що володіють комплексом важливих фізико-хімічних властивостей.

Системи з участю церію та двох *p*-елементів мало досліджені, тому метою даної роботи було вивчення взаємодії компонентів у системах Ce-Ge-C та Ce-Si-C , побудова ізотермічних перерізів при 670 К і встановлення існування нових тернарних сполук.

Для дослідження фазових рівноваг при 670 К в системах Ce-Ge-C та Ce-Si-C в області 0—0.70 ат. дол. С було підготовлено відповідно 55 і 54 сплави. Сплави отримували в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під

тиском $1.1 \cdot 10^5$ Па шляхом сплавлення шихти, яка складалась із наважок чистих компонентів (вміст основного компоненту: Ce - 0.999, Ge - 0.9999, Si - 0.9999, C - 0.9998). Термічна обробка

Кристалграфічні характеристики бінарних сполук у системах Ce-Ge , Ce-Si , Ce-C та Si-C

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри ґратки, нм		
			a	b	c
Ce_3Ge	Tl_3P	$P4_2/n$	1.224	—	0.640
Ce_5Ge_3	Mn_5Si_3	$P6_3/mmc$	0.888	—	0.661
Ce_4Ge_3	P_4Th_3	$I43d$	0.9124	—	—
Ce_5Ge_4	Sm_5Ge_4	$Pnma$	0.795	1.522	0.806
CeGe	FeB	$Pnma$	0.8354	0.4082	0.601
$\alpha\text{-CeGe}_{2-x}$	$\alpha\text{-GdSi}_2$	$Imma$	0.4248	0.4206	1.4071
$\beta\text{-CeGe}_{2-x}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	0.4259	—	1.4280
Ce_3Si_2	U_3Si_2	$P4/mbm$	0.789	—	0.436
Ce_5Si_3	Cr_5B_3	$I4/mcm$	0.789	—	1.377
Ce_5Si_4	Zr_5Si_4	$P4_12_12$	0.793	—	1.504
CeSi	FeB	$Pnma$	0.8302	0.3962	0.5964
$\alpha\text{-CeSi}_2$	$\alpha\text{-GdSi}_2$	$Imma$	0.419	0.413	1.392
$\beta\text{-CeSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	0.416	—	1.384
CeC	NaCl	$Fm3m$	0.5135	—	—
Ce_2C_3	Pu_2C_3	$I43d$	0.8447	—	—
CeC_2	CaC_2	$I4/mmm$	0.3875	—	0.6477
SiC	$\alpha\text{-ZnS}$	$F43m$	0.4358	—	—